

Die 5- und 7-Zentren-Fragmentierung
von
 γ -Oximinoketonen

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
WOLFGANG EISELE
aus Ludwigshafen am Rhein (Deutschland)

BASEL 1965
Stehlin AG.

Die 5- und 7-Zentren-Fragmentierung
von
 γ -Oximinoketonen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WOLFGANG EISELE

aus Ludwigshafen am Rhein (Deutschland)

BASEL 1965
Stehlin AG.

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der
Herren Professoren Dr. C.A. Grob und Dr. T. Reichstein
Basel, den 18. Juni 1963.

Prof. Dr. E. Baumgartner
Dekan.

Herrn Wolfgang Eisele wurde von der Philosophisch-
naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel
am 18. Juni 1963 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner
am 18. Juni 1963 genehmigten Inauguraldissertation drucken
zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

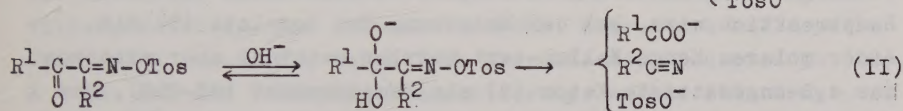
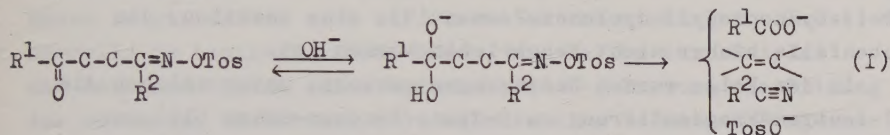
Die 5- und 7-Zentren-Fragmentierung von
 γ -Oximinoketonen

kann eingesehen oder entliehen werden:

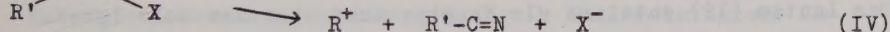
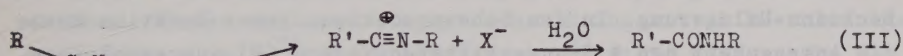
1. Im Institut für Organische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



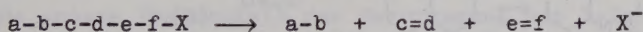
γ -Oximinoketone (Reaktion I) sind Äthyloge der α -Oximino-ketone (Reaktion II), deren p-Toluolsulfosäureester (Tosylate) mit Hydroxylionen in eine Säure, ein Nitril und ein Tosylat-Ion zerfallen. Während letztere Fragmentierungs-Reaktion wie üblich ¹⁾²⁾³⁾ fünf Atomzentren umfaßt (5-Zentren-Fragmentierung), sind bei der vorerst hypothetischen Fragmentierung eines γ -Oximinoketons sieben Atomzentren beteiligt (7-Zentren-Fragmentierung).



Die Fragmentierung von α -Oximinoketonen ist eine seit langem bekannte Reaktion und wird als Beckmann-Reaktion zweiter Art bezeichnet. Generell tritt sie anstelle der normalen Beckmann-Umlagerung (Reaktion III), wenn R eine gute elektrofuge Gruppe darstellt (Reaktion IV). Dies ist auch der Fall, wenn R $-CH_2OH$, $-COOH$, $-CH_2NR_2$, $-CH_2OR$, $-CR_3$ oder $-CH_2Aryl$ darstellt ⁴⁾⁵⁾⁶⁾.



Dagegen ist eine Fragmentierung der wenig untersuchten γ -Oximinoketone unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Überhaupt sind 7-Zentren-Fragmentierungen vom Typus



soweit uns bekannt noch nie beobachtet worden.

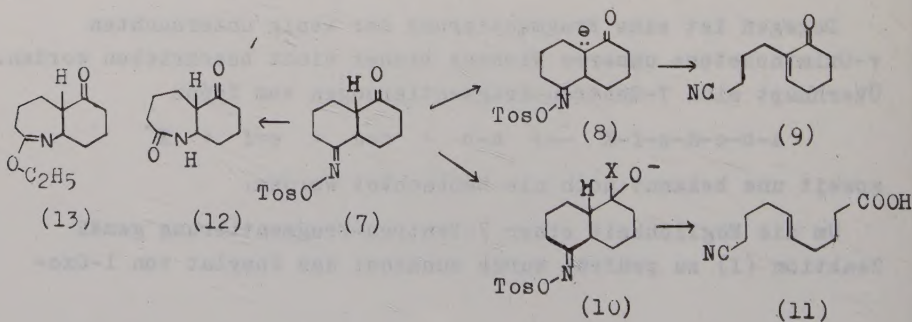
Um die Möglichkeit einer 7-Zentren-Fragmentierung gemäß Reaktion (I) zu prüfen, wurde zunächst das Tosylat von 1-Oxo-

5-oximino-trans-dekalin (7) mit verschiedenen Basen umgesetzt.

Bei der Umsetzung von 1-Oxo-5-oximino-trans-dekalin (6) in wässrigem Dioxan mit 8 Moläquivalenten NaOH und 3 Moläquivalenten Tosylchlorid wurden bei dreimaliger Ausführung zwischen 36-41% einer sauren Fraktion erhalten, welche die durch 7-Zentren-Fragmentierung entstandene 9-Cyano-5-nonen-säure (11) in stark verunreinigter Form enthielt. Als Hauptprodukt entstanden durch 5-Zentren-Fragmentierung 57-59% 2-(γ -Cyanopropyl)-cyclohex-2-enon (9), eine Reaktion, die ebenfalls bisher nicht beschrieben worden ist.

In der Folge wurden Bedingungen gesucht, unter welchen die 7-Zentren-Fragmentierung zu 9-Cyano-5-nonen-säure (11) zur Hauptreaktion wird. Bei der Umsetzung des Tosylats (7) mit einer molaren Menge Kalium-tert.butylat entstand aber wiederum das α,β -ungesättigte Keton (9) als Hauptprodukt (83-85%), und ein 7-Zentren-Fragmentierungsprodukt war nicht nachweisbar. Auch die Umsetzung mit einer molaren Menge Natriummethylat in Methanol lieferte 68% des α,β -ungesättigten Ketons (9), jedoch keine ungesättigte Säure (11).

Bei der Umsetzung des Tosylats (7) in 80 Proz. mit Natriumcyanid gesättigtem Äthanol entstanden durch 7-Zentren-Fragmentierung 17% der ungesättigten Säure (11) neben 40% des Lactams (12) durch Beckmann-Umlagerung. In den Nebenprodukten dieser Reaktion wurde die Anwesenheit des α,β -ungesättigten Ketons (9) ausgeschlossen. Das Lactam (12) entstand als Hauptprodukt bei der Solvolyse

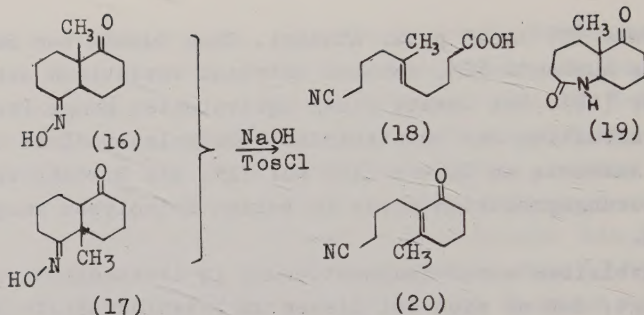


des Tosylats (7) in 80 proz. Äthanol. Ohne Zusatz von Base betrug die Ausbeute 52%, daneben entstand vermutlich der Iminoäther (13). Bei Zusatz einer äquivalenten Menge Pyridin zur Neutralisation der entstehenden p-Toluolsulfosäure erhöhte sich die Ausbeute an Lactam (12) auf 71%. Die Bildung von Fragmentierungsprodukten wurde in beiden Solvolysen ausgeschlossen.

Das Ausbleiben einer Fragmentierung in Abwesenheit von Basen zeigt, daß es sich bei diesen um baseninduzierte Reaktionen handelt. So bewirken starke Basen, wie Kalium-tert.butylat und Natriummethylat durch Aufnahme des C-9 Protons die Bildung des mesomeren Enolations (8), welches eine 5-Zentren-Fragmentierung erleidet. Das schwach basische, aber stark nukleophile Cyanid-Ion induziert, vermutlich über das Additionsprodukt (10), $X = CN$, nur die 7-Zentren-Fragmentierung, welche allerdings durch die von externen Reagentien unabhängige Beckmann-Umlagerung konkurrenziiert wird. Das Cyanid-Ion ist zu schwach basisch, um die 5-Zentren-Fragmentierung auszulösen. Dagegen induziert das Hydroxyl-Ion als Reagens mittlerer nukleophiler Affinität und Basizität beide Fragmentierungsreaktionen.

Durch Arbeiten in wässrigem oder wasserfreiem Dimethylsulfoxyd wurde versucht die Nukleophilie der Reagentien zu erhöhen. Dieses und andere aprotische Lösungsmittel beschleunigen nach Fuchs et al.⁷⁾ und Miller et al.⁸⁾ viele nukleophile Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom. Umsetzungen des Tosylats (7) in Lösungen von Kaliumcyanid oder Natriummethylat in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd und von Kaliumcyanid in wässrigem Dimethylsulfoxyd ergaben jedoch in keinem Fall nennenswerte Ausbeuten der ungesättigten Säure (11).

Eine andere Möglichkeit der Bevorzugung der 7-Zentren-Fragmentierung bietet eine strukturelle Änderung der Modellsubstanz. Beim anschließend synthetisierten 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16) ist eine der Konkurrenzreaktionen, nämlich die 5-Zentren-Fragmentierung, wegen des Fehlens eines



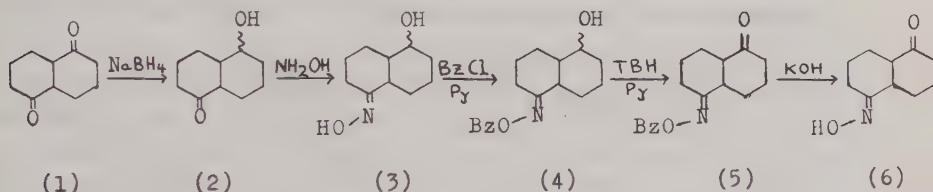
Wasserstoffatoms am C-9 ausgeschlossen. Es gelang jedoch nicht diese Substanz frei vom 10-Methylisomeren (17) herzustellen, sodaß ein Gemisch der Oxime (16) und (17) in wässrigem Dioxan mit 8 Moläquivalenten NaOH und 3 Moläquivalenten Tosylchlorid umgesetzt wurde. 58% der isolierten Produkte entstammten dem erwünschten 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16). Dieses erlitt zu 73% eine 7-Zentren-Fragmentierung zu 9-Cyano-6-methyl-5-nonen-säure (18) und zu 27% eine Beckmann-Umlagerung zum Lactam (19). Die restlichen 31% der Rohprodukte waren durch 5-Zentren-Fragmentierung des unerwünschten 10-Methyl-Isomeren (17) entstandenes 2-(γ-Cyanopropyl)-3-methyl-cyclohex-2-enon (20).

Mit der Reaktion von 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16) ist erstmalig eine 7-Zentren-Fragmentierung, die auf Grund des Prinzips der Äthylogie ²⁾ vorausgesagt worden war, in größerem Umfang nachgewiesen worden. Das gleichzeitige Eintreten der Beckmann-Umlagerung bei diesem γ-Oximinoketon steht im Gegensatz zu den Verhältnissen bei α-Oximinoketonen, die ausschließ-lich Fragmentierung erleiden. Wie ein Vergleich der allgemeinen Reaktionsgleichungen (vgl. S. 1) zeigt, unterscheidet sich die Fragmentierung eines γ-Oximinoketons (I) von der eines α-Oximinoketons (II) dadurch, daß eine C-C Einfachbindung mehr gelöst und dafür eine C=C Doppelbindung gebildet wird. Der Prozess (I) ist somit um die Differenz der Energie einer Einfachbindung und einer π-Doppelbindung, d.h. um ca 15 kcal. endothermer als der Prozess (II). Die Aktivierungsenergie der 7-Zentren-

Fragmentierung von γ -Oximinoketonen wird gegenüber derjenigen der 5-Zentren-Fragmentierung von α -Oximinoketonen um einen ähnlichen Betrag erhöht sein. Daher tritt die 7-Zentren-Fragmentierung normalerweise zugunsten anderer Reaktionen zurück.

Synthesen. *

1-Oxo-5-oximino-trans-dekalin (6). Da sich die direkte Monoximierung von trans-Dekalin-1,5-dion (1) (aus 1,5-Dihydroxynaphthalin ⁹⁾ als nicht durchführbar erwiesen hatte ¹⁰⁾, wurde die folgende Synthese ausgeführt.

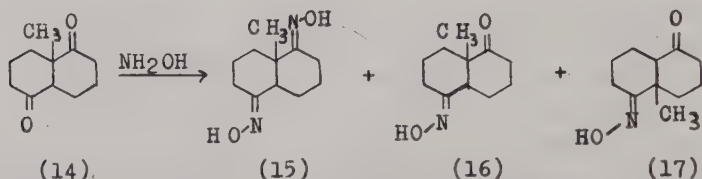


0,3 Mol trans-Dekalin-1,5-dion (1) wurden in Tetrahydrofuran mit 76 mmol Natriumborhydrid bei 40-60° zu einem Gemisch von α - und β -1-Hydroxy-5-oxo-trans-dekalin (2) partiell reduziert. Eine alkoholische Lösung des rohen Isomerengemisches wurde mit 0,4 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid oximiert. Man erhielt 52% α -1-Hydroxy-5-oximino-trans-dekalin (3), aus Methanol Smp. 234-235° (im geschlossenen Kapillarrohr) und 21% β -Isomeres (3), aus Isopropanol Smp. 174°. Die Isomeren wurden einzeln in Pyridin bei 0-4° mit einem Äquivalent Benzoylchlorid zu α -1-Hydroxy-5-oximinobenzoat-trans-dekalin (4), aus Benzol-Petroläther Smp. 143,5-145,5° (Ausbeute 99%) bzw. β -Benzoat (4), aus Benzol-Petroläther Smp. 133-135° (Ausbeute 91%) umgesetzt. Die isomeren Benzoate (4) wurden in Methylenchlorid bei 0-4° mit 1,1 Äquivalenten tert.-Butylhypochlorit und 1,2 Äquivalenten Pyridin zu 1-Oxo-5-oximinobenzoat-trans-dekalin (5), aus Benzol-Petroläther Smp. 164-167° (Zers.) oxidiert (Ausbeute 97%). Dieses wurde in Methanol bei 40° mit einem Äquivalent Kaliumhydroxyd

* Von allen neuen Verbindungen liegen stimmende Analysen vor.

zu 1-Oxo-5-oximino-trans-dekalin (6), aus Isopropanol Smp. 210° (Zers., im geschlossenen Kapillarrohr) hydrolysiert (Ausbeute 70%). Das Tosylat (7) wurde durch Umsetzung des Oxims (6) mit der doppelten Gewichtsmenge Tosylchlorid bei -15° in Pyridin in 73% Ausbeute erhalten, aus Benzol-Petroläther Smp. 96° .

Ein Gemisch von 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16) mit 1-Oxo-5-oximino-10-methyl-trans-dekalin (17) wurde durch Umsetzung von 46,5 mmol des bekannten 9-Methyl-trans-dekalin-1,5-dion (14) ¹¹⁾¹²⁾ in 100 ml Äthanol bei -10 bis -15° mit 56 mmol Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in 200 ml Wasser während 1 Std. hergestellt. Durch Extraktion des Roh-



produkts mit Methylenchlorid wurde das erwünschte 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16) mit dem unerwünschten 10-Methyl-Isomeren (17), aus Isopropanol-Wasser Smp. $150-151^{\circ}$ vom gleichfalls entstandenen unlöslichen Dioxim (15) abgetrennt. (Ausbeute 41%). Somit wird die Oximierung der 1-Carbonylgruppe nicht wie erwartet durch die 9-Methylgruppe verhindert.

Reaktionen des Tosylats von 1-Oxo-5-oximino-trans-dekalin (7).

Reaktion mit Natronlauge. 4,800 g Oxim (6) in 80 ml Dioxan und 106 ml 2N Natronlauge wurde bei 0° mit 15,15 g Tosylchlorid versetzt. Nach 2 Std. bei 0° und 1 Std. bei Raumtemperatur wurde neutralisiert und bei red. Druck auf die Hälfte eingengt. Versetzen mit Kaliumbikarbonat und Ausäthern lieferte im Neutralteil 2,524 g (58%) rohes 2-(γ -Cyanopropyl)-cyclohex-2-enon (9), hellgelbes Öl, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 234 μ ($\log \epsilon = 3,96$), Sdp. $102,5-103^{\circ}/0,07$ Torr. Von einer Mittelfraktion, Sdp. $103^{\circ}/0,07$ Torr, $n_D^{20,5}$ 1,4980, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 234 μ ($\log \epsilon = 3,99$), I.R.-Absorptionen (Film) bei 4,46 μ (-CN) und 6,00 μ (α, β -unges. Keton), wurde nach

Shine ¹³⁾ ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt, aus Tetrahydrofuran-Äthanol rote Nadeln, Smp. 163,5-164°. Auf Grund der molaren Extinktion im U.V. ist der Gehalt des Rohprodukts an α,β -unges. Keton (9) 93-95%, entsprechend einer Reinausbeute von 54-55%. Die Struktur von (9) wurde durch Überführung in γ -Cyclohexylbuttersäure bewiesen.

Der Bikarbonat-Extrakt enthielt 1,739 g (36%) stark verunreinigte 9-Cyano-5-nonen-säure (11), hellgelbes, i.d. Kälte z.T. kristallisierendes Öl. Im I.R.-Spektrum (Film) schlecht aufgelöste Carboxylbanden bei 3,7-3,8 μ und 5,86 μ , ferner Banden bei 4,46 μ (-CN) und 10,30 μ (R'HC=CHR"-trans-Doppelbdg.). Die reine Säure (11) oder kristalline Derivate konnten nicht isoliert werden. Die Struktur der Säure (11) wurde durch Umwandlung in Sebacinsäure bewiesen.

Reaktion mit Kalium-tert.butylat. 918 mg Tosylat (7) in 10 ml abs. Tetrahydrofuran wurden bei 0° innert 10 Min. mit einer Lösung aus 107,2 mg Kalium in 5 ml abs. tert.Butanol versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Übliche Aufarbeitung lieferte 451 mg hellgelbes Öl, welches auf Grund der molaren Extinktion, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 234 m μ ($\log \epsilon = 3,91$) 83-85% α,β -unges. Keton (9) enthält, entsprechend einer Ausbeute von 83-85%. Das I.R.-Spektrum (CH₂Cl₂) wies neben den Banden des α,β -unges. Ketons (9) bei 4,46 μ und 5,98 μ die Bande einer Verunreinigung bei 5,85 μ auf. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von (9) rote Nadeln, aus Tetrahydrofuran-Äthanol Smp. 163,5°.

Reaktion mit Natriummethylat. 732 mg Tosylat (7) in 7 ml abs. Tetrahydrofuran wurden bei 0° innert 10 Min. mit einer Lösung aus 50,5 mg Natrium in 5 ml abs. Methanol versetzt und je 2 Std. bei 0° und bei Raumtemperatur gerührt. Man erhielt 366 mg mit wenigen Kristallen durchsetztes Öl, welches auf Grund der molaren Extinktion, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 234 m μ ($\log \epsilon = 3,81$) 66-67% α,β -unges. Keton (9) enthielt, entsprechend einer Ausbeute von 68%. Das I.R.-Spektrum wies neben den Banden des α,β -unges. Ketons (9) eine nicht definierte Absorption bei 5,85 μ auf. Ein Kugelrohr - Destillat des obigen Öls lieferte ein Gemisch von zwei 2,4-

Dinitrophenylhydrazonen, aus dem durch fraktionierte Kristallisation vorwiegend das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α,β -unges. Ketons (9), aus Tetrahydrofuran-Äthanol Smp. 163,5°, isoliert wurde.

Reaktion mit Natriumcyanid in 80-proz. Äthanol. Eine Lösung von 2,00 g Tosylat (7) in 40 ml einer gesättigten (8-proz.) Lösung von Natriumcyanid in 80-proz. Äthanol lieferte nach 24 Std. bei Raumtemperatur 728 mg kristallines, von Öl durchsetztes Material. 250 mg wurden über Silikagel in 148 mg (60%) Ketolactam (12), aus Isopropanol Smp. 199-201° (vgl. unten) und 97 mg (39%) eines nicht identifizierten Öls, das aber auf Grund einer nur geringen I.R.-Absorption bei 5,98-6,00 μ verschieden vom α,β -unges. Keton (9) ist, aufgetrennt. Bezogen auf eingesetztes Tosylat (7) betrug die Ausbeute an Ketolactam (12) 40%.

Ferner erhielt man 180 mg (17%) ölige 9-Cyano-5-nonen-säure (11), Benzylthiuroniumsalz, aus Äthanol-Wasser Smp. 133-134°, deren Struktur durch Umwandlung in Sebacinsäure bewiesen wurde.

Solvolyse in 80-proz. Äthanol. a. Ohne Basenzusatz. 200 mg Tosylat (7) in 8 ml 80-proz. Äthanol lieferten nach 12 Std. bei 40° 100 mg von Öl durchsetztes Ketolactam (12), $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 195 m μ ($\log \epsilon = 3,68$), sowie 234 m μ ($\log \epsilon = 3,47$). Aus Isopropanol farblose Prismen des Ketolactams (12), Smp. 199-200° (Subl.), $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 195 m μ ($\log \epsilon = 3,94$), entsprechend einem Gehalt des Rohprodukts an Ketolactam (12) von 52% (Ausbeute 48%). I.R.-Banden eines sek. Amids bei 2,92 μ und 6,06 μ , und einer Carbonylgruppe bei 5,88 μ (KBr). Aus der Mutterlauge obiger Kristallisation wurde durch Chromatographie über Kieselgel ein Öl isoliert, das vermutlich den Iminoäther (13) darstellt. I.R.-Banden bei 6,00 μ (C=N) und 7,96 μ (C₂H₅-O-C=), sowie einer Ketogruppe bei 5,80 μ .

b. mit Basenzusatz. Aus 500 mg Tosylat (7) in 20 ml 80-proz. Äthanol und 0,125 ml Pyridin erhielt man nach Stehen über Nacht bei 50° 243 mg rohes Ketolactam (12), $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 196 m μ ($\log \epsilon = 3,79$), 233 m μ ($\log \epsilon = 3,16$), entsprechend einem Gehalt des Rohprodukts an Ketolactam (12) von 71% (Ausbeute 64%). Aus Isopropanol Smp. 199-200° (Subl.).

Reaktion des Gemisches von 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16) und 1-Oxo-5-oximino-10-methyl-trans-dekalin (17) mit Tosylchlorid in Natronlauge. 2,00 g Oxim-Gemisch (16) und (17) in 40 ml einer 2N Natriumhydroxyd-Lösung in 25-proz. wässrigem Dioxan wurde bei 0° innert 30 Min. mit 4,75 g Tosylchlorid versetzt. Nach je 1 Std. bei 0° und bei Raumtemperatur erhielt man im Neutralteil 906 mg teilweise kristallisierendes Öl. Davon wurden 300 mg über Kieselgel in 178 mg (62%) 2-(γ-Cyanopropyl)-3-methyl-cyclohex-2-enon (20) und 106 mg (35%) Lactam von 2-(γ-Carboxypropyl)-2-methyl-3-amino-cyclohexanon (19) aufgetrennt. α,β-unges. Keton (20): $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 242 mμ (log ε = 4,10), I.R.-Banden bei 6,02 μ und 6,16 μ (C=C Streckschw., α,β-unges. Keton), bei 4,46 μ (-CN) und 7,25 μ (-CH₃); 2,4-Dinitrophenylhydrazon rote Nadeln, aus Tetrahydrofuran-Äthanol Smp. 171-173°. Die Struktur von (20) wurde durch Umwandlung in γ-o-Tolylbuttersäure bewiesen. Ketolactam (19): Aus Isopropanol Smp. 168-170°, I.R.-Banden bei 3,12 μ und 6,04 μ (N-H Streckschw. bzw. C=O Absorption eines sek. Amids), bei 5,86 μ (C=O) und bei 7,30 μ (-CH₃) (in KBr), im N.M.R.-Spektrum (in CDCl₃ bei 60 MHz, interner Standard TMS) Signal eines NH-Protons mit δ=6,9 ppm, der CH₃-Protonen bei 1,1 ppm, ein Multiplett der 12 sek. Ringprotonen zwischen 1,2-2,8 ppm, und ein 5-Linien Multiplett eines einzigen Protons bei 3,6 ppm (durch Kopplung des angularen Protons mit den beiden nicht äquivalenten Methylprotonen und dem NH-Proton).

Aus dem Bikarbonat-Extrakt erhielt man 840 mg ölige 9-Cyano-6-methyl-5-nonen-säure (18); I.R.-Banden bei 3,7-3,8 μ und 5,86 μ (Carboxyl), bei 4,46 μ (-CN), 7,25 μ (-CH₃) und 12,30 μ (R'R''C=CHR'''), Benzylthiuroniumsalz, aus Äthanol-Wasser Smp. 123°. Die Struktur der ungesättigten Säure (18) wurde durch Ozonspaltung in δ-Oxo-capronitril und Glutarsäure bewiesen.

Von 2,00 g (10,2 mMol) des Gemisches von 1-Oxo-5-oximino-9-methyl-trans-dekalin (16) und 1-Oxo-5-oximino-10-methyl-trans-dekalin (17) entstanden aus ersterem 840 mg (4,30 mMol, 73%) unges. Säure (18) und 906 x 0,35 = 3,17 mg (1,62 mMol, 27%)

Ketolactam (19), insgesamt 5,92 mMol (58%) der Produkte. Aus letzterem entstanden $906 \times 0,62 = 562$ mg (3,17 mMol) α,β -unges. Keton (20), somit 31% der Produkte.

Literatur:

- 1) C.A. Grob, W. Baumann, Helv. 28, 594 (1955)
- 2) C.A. Grob, Experientia 13, 126 (1957)
- 3) C.A. Grob, "Theoretical Organic Chemistry", Report on the Kekulé Symposium, London 1958, p. 114.
- 4) H.P. Fischer, C.A. Grob, E. Renk, Helv. 45, 2539 (1962)
- 5) H.P. Fischer, Dissertation, Basel 1960.
- 6) R.K. Hill, J. org. Chemistry, 27, 29 (1962)
- 7) R. Fuchs, G.E. McCrary, J.J. Bloomfield, J. Amer. chem. Soc. 83, 4281 (1961)
- 8) J. Miller, A.J. Parker, J. chem. Soc. 1961, 1328.
- 9) W.S. Johnson, C.D. Gutsche, D.K. Banerjee, J. Amer. chem. Soc. 73, 5464 (1951)
- 10) R. Moesch, Dissertation, Basel 1957.
- 11) U. Kerb, Dissertation T.H. Braunschweig 1957 (H.H. Inhoffen)
- 12) P. Walter, Dissertation E.T.H. Zürich 1960 (V. Prelog).
- 13) H.J. Shine, J. org. Chemistry, 24, 252 (1959).

Curriculum vitae.

Als Sohn von Dr. Julius Eisele, Chemiker, und Frau Hildegard, geb. Heidensleben, wurde ich, Wolfgang Karl Theodor Eisele, am 30. März 1935 in Ludwigshafen am Rhein, Deutschland, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschulen in Ludwigshafen am Rhein (1941-43, 1945-46) und in Teisendorf/Oberbayern (1943-45) trat ich im Jahr 1946 in das staatliche humanistische Gymnasium in Ludwigshafen am Rhein ein, wo ich im Jahr 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Ich begann das Studium der Chemie an den Universitäten Basel (1954-56) und Freiburg im Breisgau (1956-58), wo ich im Januar 1958 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, umfassend Vorprüfungen in anorganischer, analytischer, organischer und physikalischer Chemie und Physik, ablegte. Ich setzte das Studium an der Universität Basel fort und legte dort Nebenfach-Examina in physikalischer Chemie (April 1959), Physik (März 1960) und Mineralogie (November 1960), ferner Vorexamina in organischer Chemie (August 1959) und Farbenchemie (Oktober 1959) ab.

Im März 1960 begann ich die vorliegende Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. C.A. Grob.

Meine Ausbildung verdanke ich den folgenden Herren Professoren und Dozenten: P. Bearth, G. Brauer, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C.A. Grob, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhard, R. Mecke, E. Miescher, T. Reichstein, Ch. Tamm, E. Wenk, R. Wizinger.

